

# NOWE STOPY TYTANU DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH WYTWARZANE METODĄ METALURGII PROSZKÓW

PIOTR DEPTUŁA, MAŁGORZATA GRĄDZKA-DAHLKE,  
JAN R. DĄBROWSKI

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA,  
WYDZIAŁ MECHANICZNY  
KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I TECHNOLOGII MASZYN  
UL. WIEJSKA 45C, 5-351 BIAŁYSTOK  
E-MAIL: JRD@PB.BIALYSTOK.PL

*[Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 13-16]*

## Wprowadzenie

Na przełomie ostatnich lat wzrastające wymagania współczesnej medycyny stawiane biomateriałom, składają do stosowania nowych rozwiązań technologicznych, które pozwoliłyby na otrzymanie materiałów lepiej spełniających stawiane im cele. Unikalne właściwości tytanu – mała gęstość właściwa, dobra odporność na korozję i doskonała biogodność były wykorzystywane od wielu lat. Najczęściej stosowanymi w chirurgii kostnej stopami tytanu są czysty tytan i dwufazowy ( $\alpha+\beta$ ) stop z aluminium i wanadem Ti-6Al-4V. Problemem jest niska wytrzymałość zmęczeniowa, niska odporność na korozję i zbyt wysoki moduł Young'a tego stopu w porównaniu z właściwościami kości [1-5]. Także możliwość uwalniania jonów aluminium i wanadu ze stopu może powodować długoterminowe problemy zdrowotne. Na dzień dzisiejszy stopy beta-fazowe są jedną z bardziej obiecujących grup stopów tytanu [6].

Stopy tytanu ze względu na swoje właściwości są bardzo trudne do obróbki plastycznej i wdrowej, dlatego nowoczesne technologie, takie jak metalurgia proszków dają nowe możliwości w otrzymywaniu nowych i bardziej konkurencyjnych stopów tytanu i kompozytów na bazie tytanu [7,8].

W pracy opisano otrzymywanie i właściwości beta-fazowych stopów tytanu z nietoksycznymi dodatkami molibdenu i niobu. Zbadano wpływ parametrów takich jak czas i temperatura spiekania na mikrostrukturę spieków.

## Materiały i metodyka badań

Na podstawie literatury wybrano dwa pierwiastki stabilizujące fazę  $\beta$  w stopach tytanu – molibden i niob. Zaprojektowano beta-fazowy stop tytanu o składzie chemicznym: 82,2%Ti, 1%Mo, 2,8%Nb. Próbkę wykonaną zostały metodą metalurgii proszków. Stop Ti-15Mo-2,8Nb został przygotowany przy użyciu proszków czystego tytanu o wielkości ziaren poniżej 150 $\mu$ m, proszków molibdenu o ziarnistości 3-7  $\mu$ m i proszków niobu o ziarnistości 1-5 $\mu$ m. Proces technologiczny obejmował prasowanie na zimno pod ciśnieniem 500 MPa i spiekanie w próżni w temperaturach: 950, 1050, 1150, 1230°C przez 1 i 3 godziny. Próbkę chłodzoną były do temperatury otoczenia wewnątrz pieca.

Mikrostrukturę stopów badano przy użyciu mikroskopu skaningowego HITACHI S-3000N z analizatorem NSS. Mikrotworowość oceniona została metodą Vickersa przy użyciu przystawki HANNEMANA na mikroskopie świetlnym NEOPHOT 21.

# NEW TITANIUM ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS FABRICATED BY THE POWDER METALLURGY METHOD

PIOTR DEPTUŁA, MAŁGORZATA GRĄDZKA-DAHLKE,  
JAN R. DĄBROWSKI

BIAŁYSTOK TECHNICAL UNIVERSITY,  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
CHAIR OF MATERIALS ENGINEERING AND MECHANICAL TECHNOLOGY  
WIEJSKA 45C STR., 15-351 BIAŁYSTOK  
E-MAIL: JRD@PB.BIALYSTOK.PL

*[Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 13-16]*

## Introduction

Over the past years increasing demands made by modern medicine for biomaterials induce development of new technological solutions which could allow to obtain materials better fulfilling the demands. The unique properties of titanium – low density, high strength, good corrosion resistance and excellent biocompatibility – have been recognized for many years. Very frequently used Ti and Ti-alloys in orthopedic surgery are pure Ti and  $\alpha+\beta$  phase Ti-6Al-4V alloys. The problems are low fatigue strength, low corrosion resistance and to high Young's modulus of this alloy compared with properties of bone [1-5]. Also possibility of releasing the Al and V ions from the alloy might cause some long-term health problems. Today the beta titanium alloys is one of the most promising group of the titanium alloys [6].

Titanium alloys by reason of their properties are very hard to plastic working and machining, therefore modern technologies like powder metallurgy give new possibilities in receiving modern titanium alloys and titanium based composite materials [7,8].

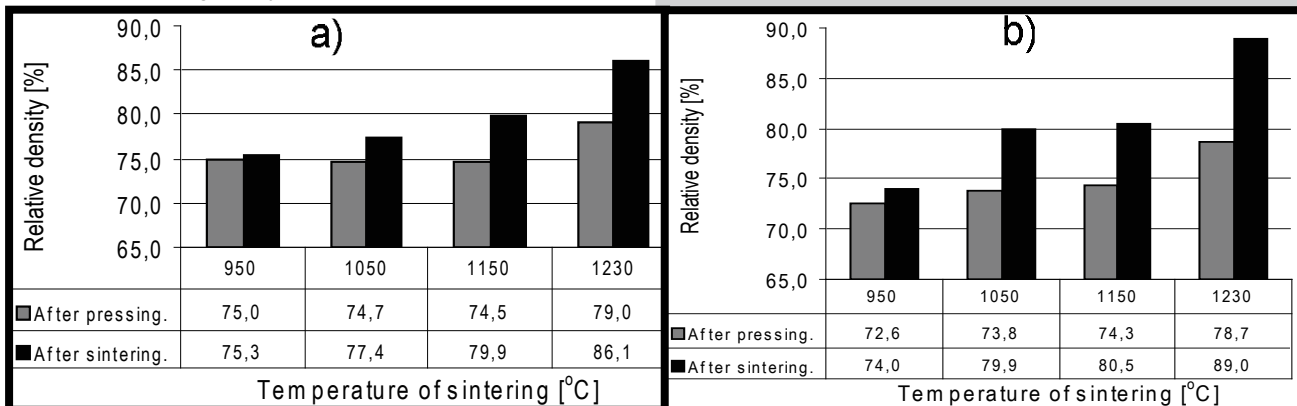
Producing and properties analysis of the new  $\beta$  type titanium alloy made by PM composed of non-toxic elements like molybdenum and niobium was described in this study. The influence of the processing parameters, like time and temperature of sintering, on the microstructure of sinters was investigated.

## Materials and method

On the basis of literature the two types of  $\beta$  stabilizers – molybdenum and niobium were selected and beta titanium alloy on chemical constitution: 82,2%Ti, 15%Mo, 2,8%Nb was designed. Specimens were fabricated by means of powder metallurgy. The Ti-15Mo-2,8Nb alloy was prepared by commercially pure titanium powder with the particle size below 150 $\mu$ m, pure molybdenum powder with the particle size 3-7 $\mu$ m and pure niobium powder with the particle size 1-5 $\mu$ m. The technological process comprised cold pressing by the pressure of 500 MPa and sintering in vacuum at the temperatures: 950, 1050, 1150, 1230°C for 1 and 3 hours. The specimens were cooled down naturally to the ambient temperature inside the furnace.

In this study the influence of sintering temperature and time of sintering on microstructure of acquired materials were researched. Microstructure of the alloys was examined using a scanning electron microscope HITACHI S-3000N with an X-ray microanalyser NSS. Microhardness was evaluated by the usage of Vickers Hanneman method on the microscope NEOPHOT 21.

Wyniki zmierzonej po prasowaniu i spiekaniu gęstości względnej przedstawiono na RYS.1. Analiza wyników pokazuje, że temperatura spiekania i czas spiekania mają znaczący wpływ na gęstość względną. Jak pokazano na RYSUNKU 1 gęstość względna spieków rośnie wraz ze wzrostem temperatury spiekania. Najwyższą zagęszczalność po spiekaniu otrzymano dla stopu spiekane go w 1230°C przez 3 godziny – 89%



RYS.1. Wpływ temperatury spiekania na zagęszczalność: a) dla 1h spiekania, b) dla 3h spiekania.

FIG.1. Influence of sintering temperature on alloys density: a) for 1h sintering, b) for 3h sintering.

Na RYSUNKACH 2-5 przedstawiono typowe struktury stopów po spiekaniu w temperaturach 950, 1050, 1150, 1230°C przez 1 i 3 godziny.

Badania strukturalne spieków pokazały znaczący wpływ temperatury spiekania i czasu spiekania na mikrostrukturę. Struktura materiałów spiekanych w niższych temperaturach nie była jednorodna (RYS.2). Zaobserwowano pozostałości stabilizatora fazy beta–molibdenu i fazy bogatej w tytan na tle eutektyki i fazy jednorodnej. Wyniki wskazują, że powoduje to zbyt mała dyfuzja między ziarnami proszków tytanu i dodatków stopowych podczas spiekania. Ilość pozostałości molibdenu zmniejsza się wraz ze zwiększającym się czasem spiekania.

Jak pokazano na RYSUNKACH 3 i 4 wzrost temperatury spiekania do 1050 i 1150°C zwiększa ilość jednorodnej fazy w stopach i redukuje fazę bogatą w molibden. Zmiana w strukturze zaobserwowana była przy wzroście temperatury spiekania do 1230°C. W tej temperaturze uzyskano praktycznie jednofazową strukturę (RYS.5).

Jak pokazano na RYSUNKACH 2-5 i w TABELI 1 mikro twardość spieków była bardzo zróżnicowana dla różnych faz i składników strukturalnych. Największą mikro twardość wykazała drobnoziarnista mieszanina eutektyczna w próbce serii nr 2.

## Wnioski

Metoda metalurgii proszków jest obiecującą techniką wytwarzania stopów tytanu do zastosowań biomedycznych. Udało się opracować parametry spiekania dla uzyskania  $\beta$ -fazowych stopów tytanu bez toksycznych dodatków glinu i wanadu. Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że temperatura i czas spiekania miały znaczący wpływ na strukturę otrzymanych materiałów. Podwyższenie temperatury obróbki cieplnej korzystnie wpływa na jednorodność struktury i właściwości spieku.

## Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu KBN nr PR/WM/1/07.

## Results and discussion

The results of relative density measurements after compaction and sintering were presented in FIG.1. The analysis of the results showed that the temperature of sintering and time of sintering had a influence on sinters relative density. As shown in FIG.1 relative density increased with increasing temperature of sintering. The highest relative density had the alloy sintered in 1230°C for 3 hours – 89%.

The typical structures of the alloys after sintering at 950, 1050, 1150, 1230°C for 1 and 3 hours were presented in FIGs. 2-5.

Structural researches of sinters showed significant influence of sintering temperature and time of sintering on microstructures in obtained alloys. Structure of the materials sintered at lower temperatures was not homogeneous (FIG.2). The residues of beta-stabilizer – molybdenum, titanium-rich phase in the eutectic and homogenous phase matrix were observed. The results indicate that this is caused by to low diffusion between titanium and alloy elements during sintering. The amount of molybdenum residues decrease with increasing the time of sintering.

As it is shown in FIGs.3 and 4, increase sintering temperature to 1050 and 1150°C grows the amount of homogenous phase and reduces the molybdenum-rich phase. A change in the structure was observed when the temperature was increased to 1230°C. In this temperature practically a monophase structure was observed (FIG.5).

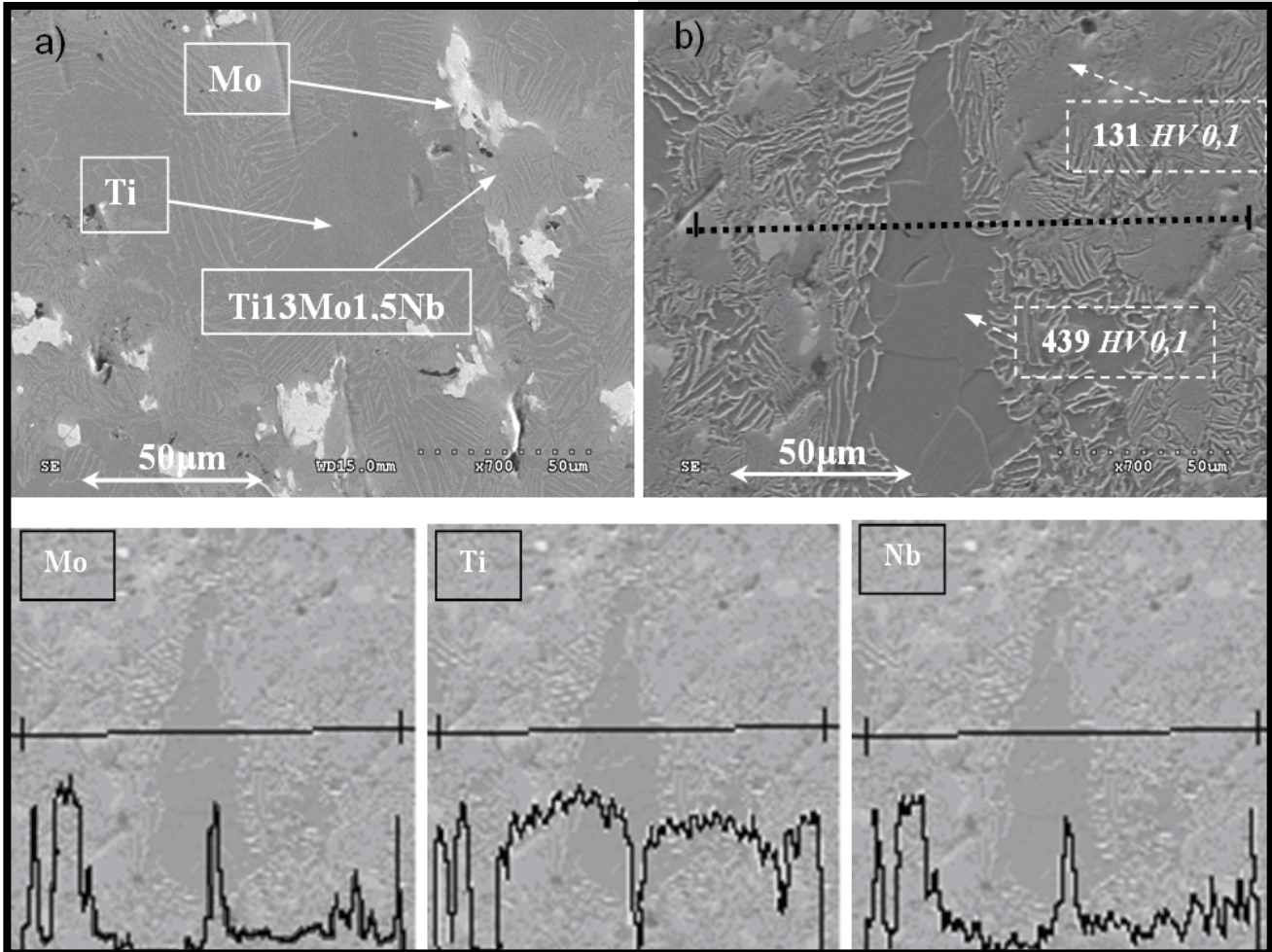
As it is shown in FIG.2-5 and TABLE 1, the microhardness of sinters was very diversified and depended on type of phases and structural elements. The highest microhardness had the fine-grained eutectic in sample of series nr 2.

## Conclusion

Powder metallurgy is a promising technology of producing new beta-type titanium alloys for biomedical applications. We finally managed to work out parameters of sintering to obtain the  $\beta$ -phase titanium alloys. In this method has managed to get  $\beta$ -phase titanium alloys without toxic elements like aluminum and vanadium. On the basis of obtained results, it can be concluded that sintering temperature and time of sintering had an advantageous influence on microstructures of obtained materials. Increase sintering temperature favourably influenced on theirs microstructure and properties.

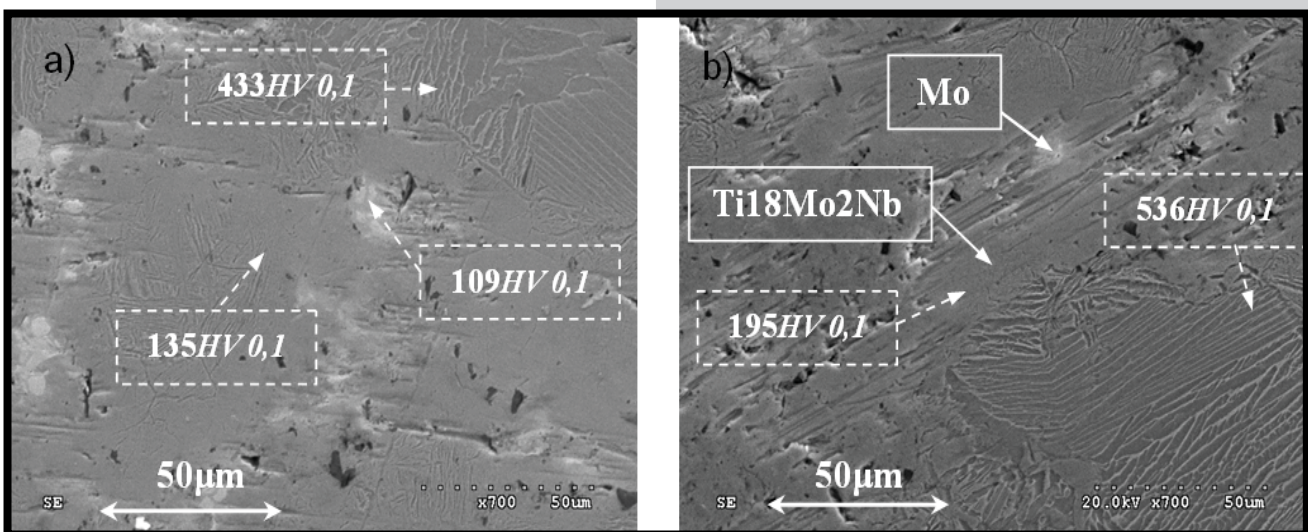
## Acknowledgements

The work was supported by the Polish State Committee of Scientific Research № PR/WM/1/07.



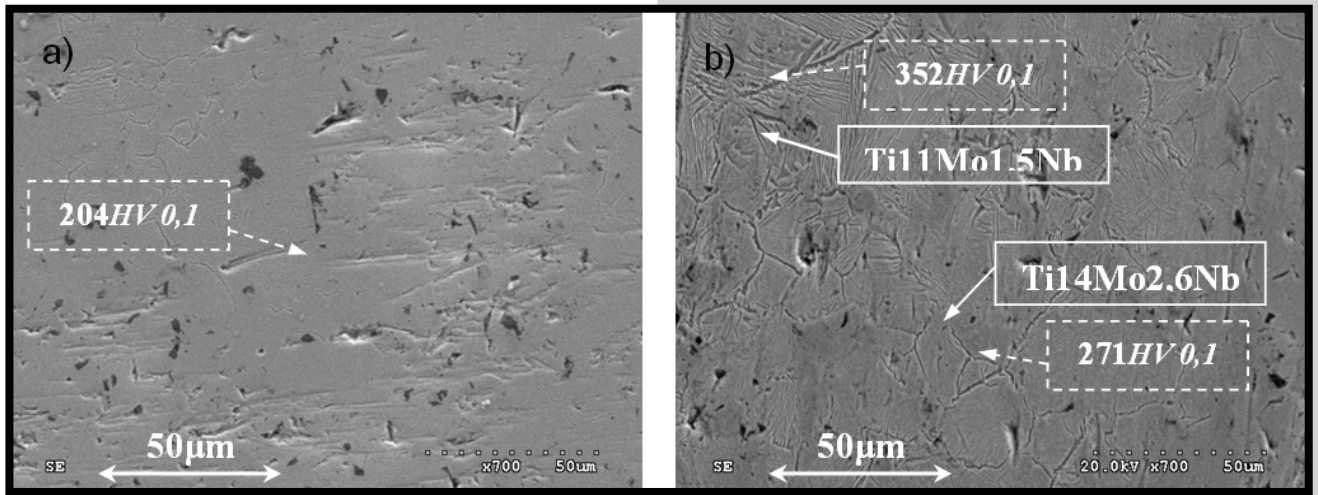
RYS.2. Przykłady mikrostruktury stopu spiekane go w 950°C przez 1h:  
a) skład chemiczny, b) rozkład pierwiastków wzdłuż linii.

FIG.2. The samples microstructure (SEM) of alloy sintered at 950°C for 1h:  
a) surface chemical analysis, b) linescan.

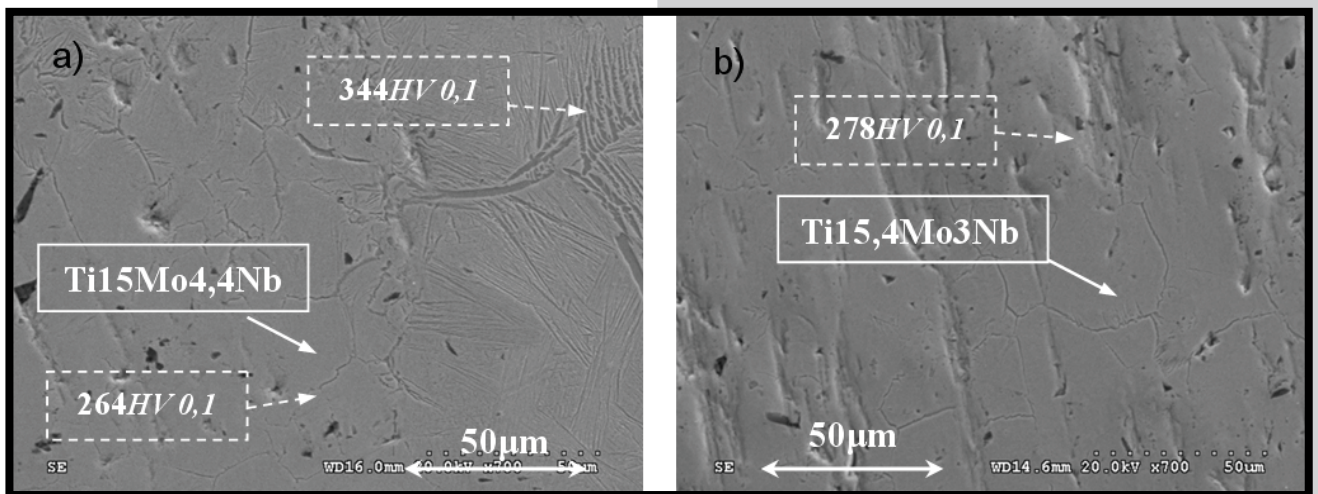


RYS.3. Przykład mikrostruktury stopu spiekane go w 1050°C przez:  
a) 1h, b) 3h.

FIG.3. The sample microstructure (SEM) of alloy sintered at 1050°C for:  
a) 1h, b) 3h.



RYS.4. Przykład mikrostruktury stopu spiekanego w 1150°C przez: a) 1h, b) 3h.  
 FIG.4. The sample microstructure (SEM) of alloy sintered at 1150°C for: a) 1h, b) 3h.



RYS.5. Przykład mikrostruktury stopu spiekanego w 1230°C przez: a) 1h, b) 3h.  
 FIG.5. The sample microstructure (SEM) of alloy sintered at 1230°C for: a) 1h, b) 3h.

Seria / Series	Temperatura spiekania / Sintering temperature [°C]	Czas spiekania / Time of sintering [h]	HV 0,1
1	950	1	76÷439
		3	76÷520
2	1050	1	109÷433
		3	195÷536
3	1150	1	127÷488
		3	271÷352
4	1230	1	264÷344
		3	278

TABELA 1. Zakresy mikrotwardości spieków.  
 TABLE 1. Microhardness ranges of sinters.

## Piśmiennictwo

## References

- [1] Ankem S., Greene C. A.: Recent developments in microstructure/property relationship of beta titanium alloys. *Material Science and Engineering A263* (1999) 127-131
- [2] Taddei E. B., Henriques V. A. R., Silva C. R. M., Cairo C. A. A.: Production of new titanium alloy for orthopedic implants. *Materials Science and Engineering C 24* (2004) 683-687
- [3] Ho W. F., Ju C. P., Lin Chern: Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloy. *Biomaterials 20* (1999) 2115-2122
- [4] Bylica A., Sieniawski J.: *Tytan i jego stopy*. PWN, Warszawa 1985
- [5] Dąbrowski J.R.: *Biomateriały dla endoprotezoplastyki stawów. Inżynieria biomateriałów. Nr 1.*
- [6] Marciniak J.: *Biomateriały w chirurgii kostnej*. Politechnika Śląska, Gliwice 1992.
- [7] Nałęcz M. (red): *Problemy biocybernetyki i inżynierii biomedycznej. T. 4.*
- [8] Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J.R.: Zastosowanie metody metalurgii proszków do wytwarzania elementów z tytanu do zastosowań biomedycznych. *Materiały VIII Ogólnopolskiej Konferencji: Tytan i jego stopy*. Warszawa, 2005